



CRITÈRES D'IDENTIFICATION DE LA FOUGÉRITE DANS LES SOLS HYDROMORPHES ET NATURE DE L'ANION COMPENSATEUR

GUILHEM BOURRIÉ¹, FABIENNE TROLARD¹, and FRÉDÉRIC FEDER²

1. Institut National de la Recherche Agronomique, Unité de Recherche de Géochimie des Sols et des Eaux, BP 80, F13545 Aix-en-Provence CEDEX 04, France. courriel : bourrie@aix.inra.fr, trolard@aix.inra.fr
2. CIRAD, UPR RELIER (Risque environnemental lié au recyclage, Station de la Bretagne - BP 20, F-97408 SAINT-DENIS Messag. CEDEX 9, Île de la Réunion, France. courriel : feder@cirad.fr

Les sols bleus : sols hydromorphes, gley et fougérite

La couleur bleu-vert des sols, critère universel d'identification des « propriétés gleyiques », est due à la fougérite, hydroxyde double lamellaire de Fe(II), Fe(III) et Mg (Trolard et al., 1996, 1997). Ce minéral a été homologué par la Commission des Nouveaux Minéraux et des Noms des Minéraux (CNMMN) de l'Association Internationale de Minéralogie en février 2004 (Trolard, 2006 ; Trolard *et al.*, 2007.). L'objectif de cette publication est de discuter les critères d'identification pratique de ce minéral et la nature de l'anion interfoliaire.



Figure 1 : Sol hydromorphe de type gley à Fougères (Massif Armoricain) développé sur arène granitique.

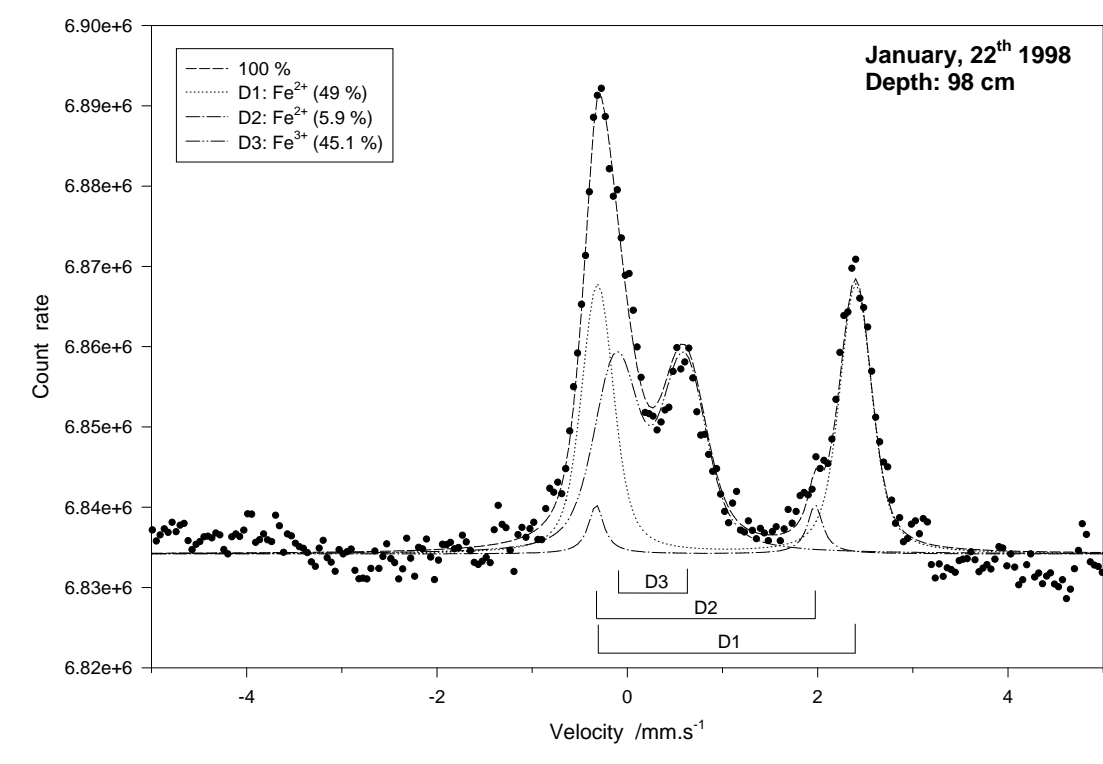


Figure 2 : Spectre Mössbauer à Fougères : les doublets D1 et D2 sont dus à Fe²⁺, le doublet D3 à Fe³⁺. L'aire des pics permet de quantifier les proportions, respectivement 49 %, 6 % et 45 %.

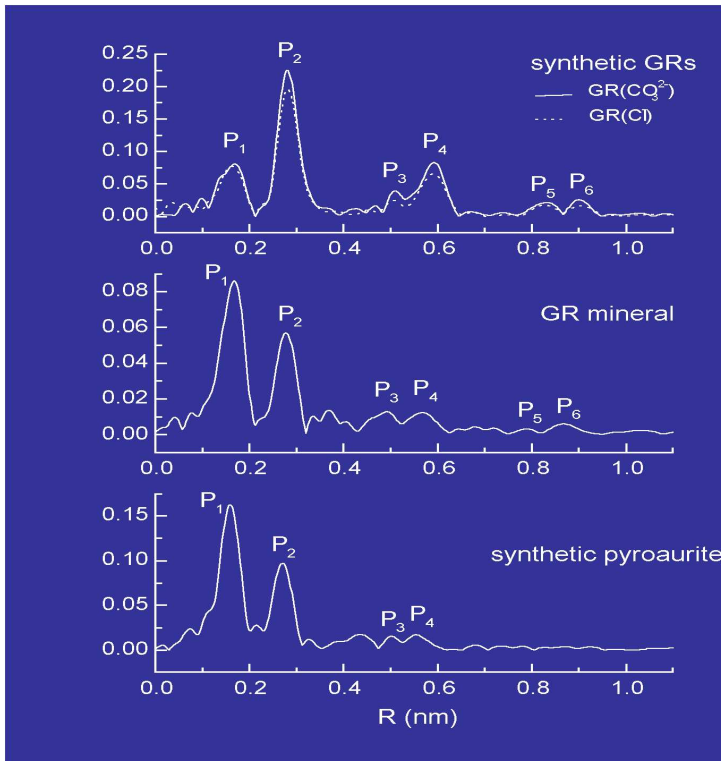


Figure 3 : Spectre EXAFS de la fougérite (Refait *et al.*, 2001). En haut : spectres de « Rouilles vertes » Cl⁻ et CO₃²⁻ de synthèse ; Au milieu : spectre de la fougérite ; En bas : spectre d'une pyroaurite de synthèse.

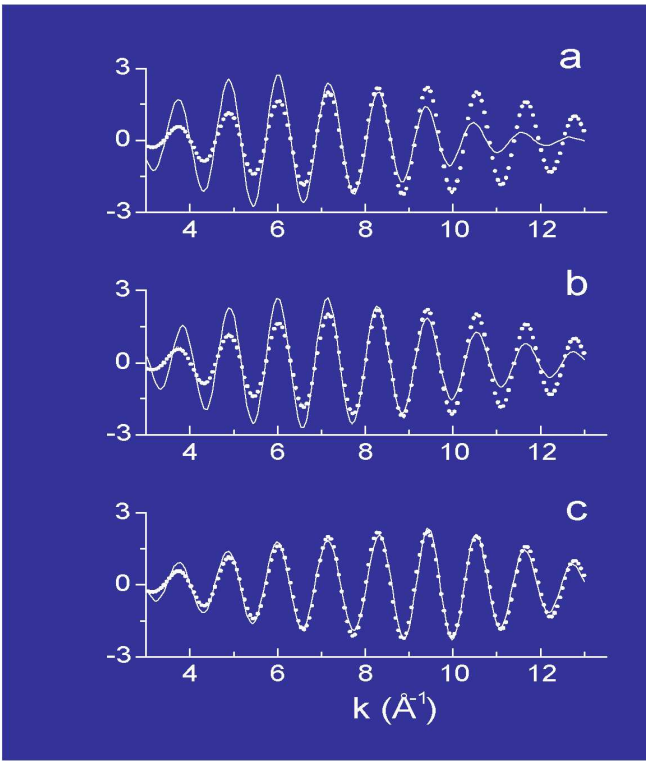


Figure 4 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS de la fougérite (Refait *et al.*, 2001). L'ajustement (courbe en tiretés) par rapport aux points expérimentaux (symboles pleins) est meilleur quand on considère que le fer est entouré non seulement par Fe (a) ou par Mg (b), mais à la fois par Fe et Mg (c).

Formule structurale de la fougérite et des minéraux apparentés

La fougérite appartient au groupe des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) formés d'un feuillet brucitique où tous les sites octaédriques sont occupés, par des cations bivalents M(II) et trivalents M(III). La formule générale est : [M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂]^{x+}[x/n A⁻ⁿ•mH₂O]^{-x}, qui fait apparaître que la substitution des ions bivalents par des trivalents crée un excès de charge positive, compensé par des anions. Ceux-ci se trouvent dans l'espace interfoliaire, avec des molécules d'eau. Les minéraux naturels de ce groupe se distinguent par la nature des cations bivalents et trivalents et de l'anion interfoliaire (Tableau 1). Les LDH ferrières, contenant à la fois FeII et FeIII sont appelés « rouilles vertes » ("green rusts") (GR). Les GR de synthèse peuvent accommoder divers anions en position interfoliaire : CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, SeO₄²⁻ et de nombreux anions organiques. Ces anions sont échangeables, bien qu'il existe une sélectivité. La structure des GR est de deux types : rhomboédrique R3m obtenue avec Cl⁻, CO₃²⁻ et oxalate (GR1), trigonale P3m1 avec SO₄²⁻ et SeO₄²⁻ (GR2). Dans les GR1, il n'y a qu'une seule couche d'eau interfoliaire contre deux dans les GR2. L'étude par spectrométrie Mössbauer et par absorption des rayons X (Figures 6 et 7) a montré que la fougérite appartient au groupe des GR1 et contient Mg et pas seulement Fe (Refait *et al.*, 2001).

Tableau 1 : Formules structurales des minéraux naturels du groupe de la fougérite et nature des anions interfoliaires.

Minéral	Formule structurale	Anion interfoliaire
Fougérite	[(Fe ²⁺ , Mg) _{1-x} Fe ³⁺](OH) ₂][x/nA ⁻ⁿ •mH ₂ O], 1/4 ≤ x ≤ 1/3	Discutée : OH ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻
Meixnerite	[Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆](OH) ₂ •4 H ₂ O	OH ⁻
Woodallite	[Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆](Cl ₂ •4 H ₂ O	Cl ⁻
Iowaite	[Mg ₄ Fe ^{III} (OH) ₁₀](Cl ₂ •H ₂ O]	Cl ⁻
Takovite	[Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆](CO ₃ , OH)•4 H ₂ O]	CO ₃ ²⁻ , OH ⁻
Hydrotalcite	[Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆](CO ₃ •4 H ₂ O]	CO ₃ ²⁻
Pyroaurite	[Mg ₆ Fe ₂ ^{III} (OH) ₁₆](CO ₃ •4 H ₂ O]	CO ₃ ²⁻

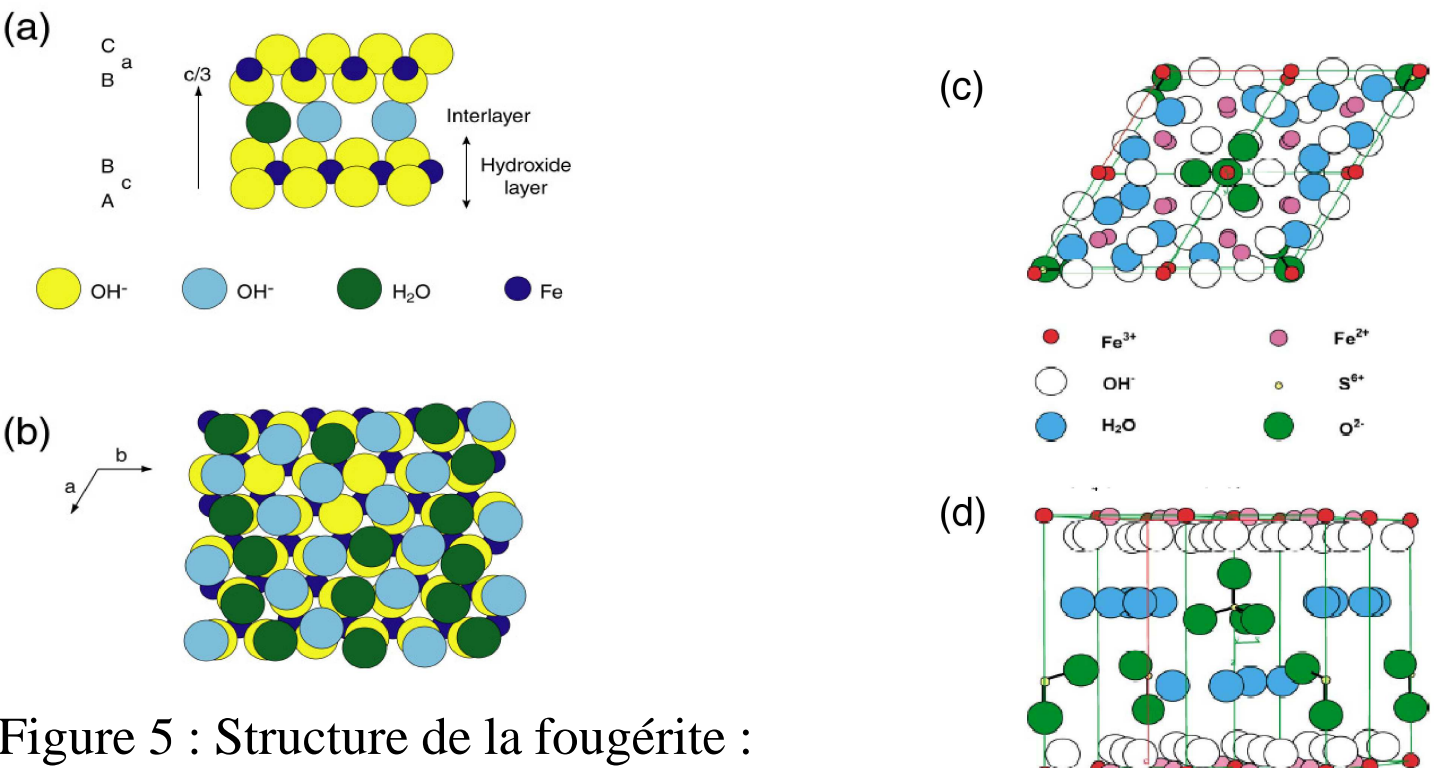
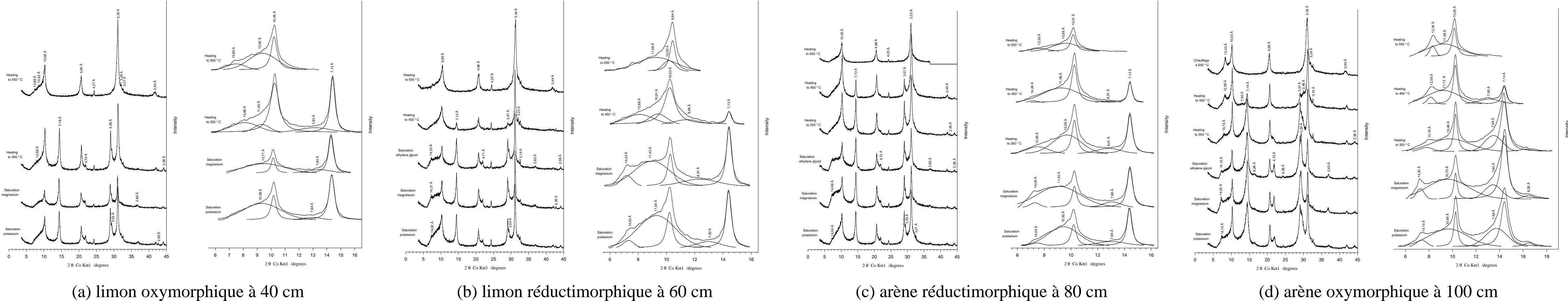


Figure 5 : Structure de la fougérite : un feuillet de type brucite (couche octaédrique compacte) où tous les sites sont occupés, et comprenant Fe²⁺, Fe³⁺ ou Mg²⁺. L'excès de charge positive est compensé en interfoliaire par des anions.

Figure 6 : Structure de la « Rouille verte » sulfatée : l'anion sulfate est plus encombrant et il y a deux couches d'eau interfoliaires.

Nature de l'anion interfoliaire de la fougérite

La nature de l'anion interfoliaire ne peut être déterminée par spectrométrie Mössbauer, qui est seulement sensible au fer, ni par spectroscopie d'absorption X au seuil K du fer qui ne voit que le plan du feuillet à très courte distance. La nature de l'anion interfoliaire influence l'équidistance des feuillets, ce pourquoi des échantillons ont été étudiés par DRX. Mais la fougérite est présente en très faible quantité (4 % de fer total). Le pic principal de la GR1-Cl est à 7,97 Å, celui de la GR2-SO₄ voisin de 11 Å. ces pics sont donc très proches des raies principales de la kaolinite (7 Å) et des argiles 2/1 et interstratifiés (10 à 14 Å). Sur les diagrammes de RX bruts, la présence de fougérites ne se traduit que par un épaulement sur le pic de la kaolinite, qui passe généralement inaperçu (Figure 8). Nous avons utilisé le logiciel DECOMPXR de Lanson et Besson (1992) pour traiter les diagrammes (Figure 8). Cinq échantillons ont été prélevés dans le gley de Fougères, en Octobre 1998 à 20, 40, 60, 80 et 100 cm. Les fractions argileuses ont été séparées par sédimentation sous atmosphère d'azote.



Les résultats montrent l'omniprésence de la kaolinite à 7,13 Å. Le pic de la fougérite doit être voisin de 8 Å. À 20 cm, le pic est très petit (non montré ici). Les échantillons à 40, 60 et 80 cm saturés au potassium montrent clairement un pic à 7,94, 7,92 et 7,89 Å, qui disparaît au chauffage à 550 °C et se déplace à la saturation au Mg. L'échantillon à 100 cm montre un pic à 7,48 Å. À cette période, la couleur des horizons montre des caractères franchement réduits à 60 et 80 cm, mixtes (rédoxiques) à 20, 40 et 100 cm. L'arène à 100 cm montre la présence de lépidocrocite à 6,26 Å.

Interprétation : caractéristiques de la fougérite de Fougères et critères d'identification des fougérites

Nous proposons d'attribuer le pic proche de 8 Å à la fougérite. La position du pic est obtenue à 7,917 ± 0,025 Å, à partir des échantillons à 40, 60 et 80 cm (traitements K). La raie principale est d₀₀₃, ce qui conduit à c = 3d₀₀₃ = 2,375 ± 0,0075 nm. Cette valeur est proche de la valeur de GR1(Cl), c = 2,3856 nm, mais beaucoup plus grande que la valeur observée pour GR1(CO₃), c = 2,256 nm, qui déplacerait la raie à 7,52 Å. L'intervalle de variation admis pour GR1(CO₃) est [2,25–2,28] nm. La valeur observée ici pour la fougérite est très clairement en dehors de cet intervalle. Nous pouvons donc exclure que la fougérite de Fougères soit une fougérite carbonatée. À Fougères, en outre, milieu acide, les ions carbonates sont quasiment absents (10⁻¹⁰ M). Le fait que les solutions soient largement sous-saturées par rapport à la GR1(Cl) (Bourrié *et al.*, 1999 ; Feder *et al.*, 2005) rend peu probable, bien que possible, la présence de Cl⁻ comme anion dominant. Ceci conduit donc à confirmer l'hypothèse émise depuis longtemps suivant laquelle l'anion compensateur est simplement OH⁻. Comme Cl⁻ est un peu plus grand que OH⁻ il est logique que le paramètre c diminue dans le sens Cl⁻ > OH⁻ > CO₃²⁻. Ceci est cohérent avec la diminution observée dans des LDH de synthèse Mg-Al lors de l'échange Cl⁻ - CO₃²⁻, de 8,1 à 7,27 Å (Prinetto *et al.*, 2000). Les caractéristiques de la fougérite de Fougères sont reportées dans le Tableau 2 et les critères d'identification généraux des fougérites dans le Tableau 3.

Tableau 2 : Caractéristiques de la fougérite hydroxylée de Fougères.

Formule structurale	[(Fe ²⁺ , Mg) _{1-x} Fe ³⁺](OH) ₂][xOH ⁻ •mH ₂ O], multiplicité Z = 3, 1/4 ≤ x ≤ 1/3
Système cristallin	Trigonal, groupe d'espace R3m, a = 0,3125(5) nm, c ≈ 2,375(8) nm, V = 0,201 nm ³

Le chiffre entre parenthèses est l'incertitude (1 σ) sur le dernier chiffre de la valeur tabulée.

Conclusion

La fougérite est un LDH de Fe^{II}, Fe^{III} et Mg. À Fougères, l'anion interfoliaire est le plus probablement OH⁻, bien qu'on ne peut exclure Cl⁻, mais pas CO₃²⁻. Dans d'autres milieux, il peut en être autrement, et il faut s'attendre à trouver des fougérites chlorurées, sulfatées dans les milieux hydromorphes salés, des fougérites carbonatées dans les milieux hydromorphes alcalins.

Remerciements

Andrée Beaumont est ici remerciée pour son aide pour l'utilisation du logiciel DECOMPXR.

Tableau 3 : Critères d'identification des fougérites.

Méthode	Critère d'identification
Couleur du sol ou du sédiment	Couleur bleu-vert (Munsell 2.5 Y, 5 Y, 5 G, 5 B) virant à l'ocre ou au brun rougeâtre après quelques heures d'exposition à l'air.
Dissolution sélective	Extractible par le citrate - bicarbonate sans nécessité de réduction par le dithionite.
Diffraction des rayons X	Pic principal dépendant de la structure et de la nature de l'anion :
	GR1 (d ₀₀₃) / Å Système trigonal, groupe d'espace R3m
	7,50 fougérite carbonatée
	7,92 fougérite hydroxylée
Spectrométrie Mössbauer	7,97 fougérite chlorurée
	8,6–8,7 fougérite sulfatée GR1
	GR2 (d ₀₀₁) / Å Système trigonal, groupe d'espace P3m1
	11,0–11,6 fougérite sulfatée GR2
Spectrométrie Raman	Doublets ferreux Doublets ferriques
	GR1 D1 D2 D3 D4
	δ /mm s ⁻¹ 1,27 1,25 0,46 0,46
	ΔE _Q /mm s ⁻¹ 2,86 2,48 0,48 0,97
Spectrométrie Raman	GR2 D1 D3
	δ /mm s ⁻¹ 1,27 0,47
	ΔE _Q /mm s ⁻¹ 2,83 0,45
	Bandes à 427 et 518 cm ⁻¹

Références

Bourrié, G., Trolard, F., Génin, J.-M.R., Jaffrezic, A., Maître, V. & Abdelmoula, M. (1999). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3417–3427. Feder, F., Trolard, F., Klingelhöfer, G. & Bourrié, G. (2005). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4463–4483. Lanson, B. & Besson, G. (1992). *Clays and Clay Minerals*, **40**, 40–52. Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P. & Tichit, D. (2000). *Microporous and Mesoporous Materials*, **39**, 229–247. Refait, Ph., Abdelmoula, M., Trolard, F., Génin, J.-M.R., Ehrhardt, J.-J. & Bourrié, G. (2001). *American Mineralogist*, **86**, 731–739. Trolard, F. (2006). *C.R. Geoscience*, **338**, 1158–1166. Trolard, F., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B. & Génin, J.-M.R. (1996). *Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, **323 IIa**, 1015–1022. Trolard, F., Génin, J.-M.R., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B. & Herbillon, A. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 1107–1111. Trolard, F., Bourrié, G., Abdelmoula, M., Refait, Ph. & Feder, F. (2007). *Clays & Clay Minerals*, à paraître.